

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-017275

(43)Date of publication of application : 22.01.1992

(51)Int.Cl.

H01R 4/28

H01R 11/01

(21)Application number : 02-122122

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 10.05.1990

(72)Inventor : ISHIMARU FUMIYA

KUNIMOTO ASAO

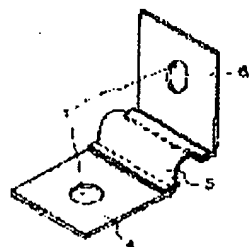
WATANABE TSUTOMU

(54) L-SHAPED CONNECTION TERMINAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent an apparatus from being broken owing to connecting apparatuses used in places where heat alteration occurs severely by forming a buffering part in the middle part so as to buffer the stress due to strain at the time of thermal deformation.

CONSTITUTION: A horizontal terminal 4 made of a Ni thick plate having an attachment hole 1 in the center, a buffer part 5 formed in semi-circle and prepared by laminating Ni thin plates, and a vertical terminal 6 made of a Ni thick plate bent in L-shape in the lower part are installed. The end part of the terminal 4 and the end part of the buffer part 5 as well as the other end part of the buffer part 5 and the lower part of the vertical terminal 6 are respectively spot-welded and soldered with a silver solder to join and fix each other. Consequently, strain due to heat is absorbed by the buffer part 5 and stress applied to



the joining parts is buffered. As a result, damaging an apparatus due to thermal stress is prevented even in the place where heat change is severe.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑨ 公開特許公報(A)

平2-22122

⑥ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 平成2年(1990)1月25日

C 01 D 3/06

Z

7508-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

④ 発明の名称 塩化ナトリウムと塩化カリウムとの複合塩の製造方法

② 特 願 昭63-171176

② 出 願 昭63(1988)7月8日

⑦ 発 明 者 下 村 宮 雄 岡山県玉野市胸上1849番地
 ⑦ 出 願 人 ナイカイ塩業株式会社 岡山県倉敷市児島味野1丁目11番19号
 ⑦ 出 願 人 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目5番8号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 山上 正晴

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ナトリウムと塩化カリウムとの複合塩の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一定温度の苦汁中に計算量の塩化ナトリウムを溶解させて抜き出した後、該苦汁を塩化カリウムの析出温度で冷却することを特徴とする塩化ナトリウムと塩化カリウムとの複合塩の製造方法。
2. 苦汁の抜き出し温度が70℃でないし90℃であり、冷却温度が夏期25℃でないし45℃、冬期25℃であることを特徴とする請求項1項記載の方法。
3. 苦汁の抜き出し温度が90℃であり、冷却温度が夏期45℃、冬期25℃であることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、任意の比率の塩化ナトリウムと塩化

カリウムとからなり、天然状態のニガリ成分をも含有する複合塩の製造方法に関するものである。

(従来の技術とその問題点)

食塩の主成分が塩化ナトリウムであることは周知の事実であるが、その製造方法が、かつての塩田法からイオン交換樹脂膜法に変わっていることはあまり知られていない。

この方法は、海水をイオン交換膜で選択的に濃縮し、得られた濃縮液から析出した塩化ナトリウムを分離して食塩を得ることからなる。このイオン交換膜法で得られる食塩は、かつての塩田法で得られる塩と異なり、吸湿し難く、保存や取り扱いに便利であることから重宝され、急速に普及した。又、その製造方法も塩田法よりはるかに効率的であるため、今日では完全に塩田法にとって代わっている。

しかし研究者によって、従来の塩田法による塩に含有された塩化ナトリウム以外の微量のミネラル成分、即ち、広義のニガリ成分、例えば諸々の重金属やアルカリ土類金属及びアルカリ金属(鉄、

特開平2-22122(2)

マグネシウム、カルシウム及びカリウム等)が生体機能のバランスを正常に維持し、種々の疾患を予防するうえで極めて重要な役割を果たしているということが明らかにされてきた。その結果、ニガリ成分を含有する食塩が見直され、食塩にニガリ成分(主として塩化マグネシウムや塩化カリウム)を添加したものも出回っている。

しかしながら、このようないわゆる加工食塩は食塩に人工的にニガリ成分を含有させたものであり、かつての塩田法による塩のように海水中に自然状態で存在している微量成分をも含有するものではない。従って、そのような天然状態のニガリ成分を含む食塩を望む声が高くなっている。

又、一方では、塩化ナトリウムの摂取量が心臓病等の成人病全般に深く関わっていることが明らかにされるにつれて、塩化ナトリウムの摂取量を減少させることが勧められている。特に、腎臓病や心臓病の患者には極端な低塩化ナトリウム食による食事療法が採用される場合が多く、そのような食事は往々にして食欲を減退させ、食生活の楽

しみを奪ってしまうことになるため、関係者はその対策に苦慮している。

そこで、食欲減退を来さない低塩食を工夫するために、塩化ナトリウムと塩化カリウムとを混合して用いることが提案され、食事療法に取り入れられている。しかしながら、塩化カリウムも過剰にとると悪影響があることが指摘されており、適切な配合比を保つ必要がある。そのためには、目的に応じて任意の比率で塩化ナトリウムと塩化カリウムとを混合させなければならないが、大量の食塩に塩化カリウムを加えて均一な混合物を簡単に製造する方法の開発が望まれていた。

従って、天然状態のニガリ成分を含有するとともに、任意の割合の塩化ナトリウムと塩化カリウムとが均一に混合されている複合塩を簡単に得る方法が開発されたならば、塩化ナトリウム摂取量の減少を達成することが容易になるばかりでなく、微量元素の欠乏に起因する種々の障害を解消し、健康の維持に寄与することとなり、単に腎臓病や心臓病の患者、及び低塩食療法を施す医療関係者

のみならず、一般の人々にとっても大いに有用であると考えられる。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、上記の実情に鑑み、任意の割合で均一に塩化ナトリウムと塩化カリウムとが混在されているとともに、天然状態のニガリ成分を含有している複合塩を製造する方法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、イオン交換膜で選択的に濃縮した海水を真空蒸発罐でさらに濃縮し、得られた濃縮液から析出した塩化ナトリウムを分離して食塩を製造することからなるイオン交換膜法に於いて、苦汁に過剰量の塩化ナトリウムを残存させたまま一定温度で抜き出し、次いで、該苦汁を塩化カリウムの析出温度で冷却することにより、所望の比率で均一に塩化ナトリウムと塩化カリウムとを含有する、天然状態のニガリ成分を含んだ複合塩が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、一定温度の苦汁中に計算量の塩化ナトリウムを残存させて抜き出した後、該苦

汁を塩化カリウムの析出温度まで冷却することを特徴とする塩化ナトリウムと塩化カリウムの複合塩の製造方法を提供するものである。

本発明方法に用いられる苦汁は通常の製塩業に於いて得られるものである。このような苦汁の成分は後記の表1に示されているように、通常、塩化マグネシウムと塩化カリウム、次いで、塩化ナトリウムと塩化カルシウムである。これらの中、塩化マグネシウムと塩化カルシウムとは溶解平衡上、同一のものとして扱うことができ、塩化ナトリウムや塩化カリウムの析出条件下では析出しない。

従って、ある温度に於ける苦汁中の各成分の含有量、即ち溶解平衡が分かれば、高温状態から温度を低下させた場合の各成分の析出量、即ち塩化ナトリウム及び塩化カリウムの析出量が分かる。このようにして析出する塩化カリウムの量が、製品中に塩化ナトリウムに対して適切な比率で混在されるよう、抜き出す苦汁中に残存させるべき塩化ナトリウムの量を計算すればよい。本発明の実

特開平2-22122(3)

施に用いられる計算方法について、以下に詳しく説明する。

まず、出発原料である苦汁の一定温度に於ける平衡液の組成（成分含有量）を示す表を作成する。この表には、苦汁の重量当たりの各成分の重量（ g/kg ）と、苦汁中の水100g当たりの各固体成分の量（ $g/100g$ ）とを記入する。本発明に於いては、苦汁の抜き出し温度は70でないし90との間の特定温度であることが好ましい。又、苦汁の冷却温度は、塩化カリウムが析出する温度であり、しかも一定温度に保持する条件として、隨意、選択することができるが、通常、夏期は25でないし45で、冬期は25でとするとよい。特に苦汁の抜き出し温度を90に保つことが好ましく、この場合苦汁の冷却温度は、夏期45で、冬期25でとするのが好ましい。

他方、苦汁の抜き出し温度と、苦汁の冷却温度（析出温度）に於ける塩化ナトリウム及び塩化カリウムの溶解平衡を示すグラフを作成する。そのグラフは、苦汁中の塩化マグネシウム及び塩化カ

ルシウム（可溶性成分）濃度に対する各化合物の溶解度を変ずるものであって、可溶性成分の苦汁中濃度を横軸とし、塩化ナトリウム及び塩化カリウムの溶解度を縦軸として描かれる。このグラフに於ける濃度及び可溶性は、苦汁の重量当たりの値（ g/kg ）又は苦汁中の水100g当たりの値（ $g/100g$ ）で表される。このグラフから、各温度に於ける苦汁中の可溶性成分の量に対する各化合物の溶解度の関係が明確になり、塩の析出量が求められる。これらの表及びグラフを作成した後、所望の塩化カリウム混在割合に応じて、苦汁中の残存させるべき塩化ナトリウムの量を算出する。

なお、上記の表及びグラフの作成に於いて、「海水利用ハンドブック（日本海水学会出版）」を利用し、そのデータから最小二乗法で一般式を選び、該一般式に従って、塩化カリウム析出域の平衡液組成を求めることができる。以下に実施例を挙げ、本発明を詳しく説明する。下記実施例は本発明を制限するものではなく、その他の温度、条件を採用し、本発明方法に従って様々な混在比で

塩化カリウムを含有する混合塩が得られることは、当業者ならば容易に理解できるであろう。

実施例1 塩化カリウムを10%（重量比）含有する混合塩

(1)原料苦汁の組成表の作成

まず、苦汁抜き出し温度を90に定め、90に於ける苦汁（析出した塩化ナトリウムを除き去した後の液）の成分を分析し、苦汁単位kg当たりの重量を求める。次いで、各成分の水100g当たりの重量を算出する。この場合経験的に90に於ける苦汁の比重は約1.2、塩そのものの比重は2.163であることが分かっているのでその値に基づいて計算する。表1に90に於ける苦汁の成分組成を示す。

表1 90度の苦汁の組成

90度苦汁	$CaSO_4$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	KCl
g/kg	0.504	44.683	134.690	115.423
$g/100g$ 水	0.079	7.083	21.351	18.297
90度苦汁	H_2O	$CaCl_2 + MgCl_2$		

g/kg	63.888	630.812	179.373
$g/100g$ 水	10.127	100.000	28.434

図様々な温度に於ける、原料苦汁中の塩化マグネシウム及び塩化カルシウム濃度に対する塩化ナトリウム及び塩化カリウムそれぞれの溶解度を示す溶解平衡図の作成

「海水利用ハンドブック」の表B-15に記載のデータを利用して最小二乗法で求めた一般式により、苦汁中の塩化マグネシウム及び塩化カルシウムの濃度に対する塩化ナトリウム又は塩化カリウムの溶解度の変化を求め、水100g当たりの重量（ $g/100g$ ）として表し、これら塩化ナトリウム又は塩化カリウムの溶解度を縦軸に、塩化マグネシウム及び塩化カルシウムの濃度を横軸にとり、溶解平衡図を作成する。その結果を第1図に示す。なお、塩化ナトリウムに関しては、苦汁当たりの重量（ g/kg ）を単位とする同様の関係を表すグラフを作成する（第2図）。

図表1記載の90度の苦汁を25でまで冷却して塩化カリウムを10%含有する混合塩を得るために残存

特開平2-22122 (4)

させるべき塩化ナトリウム量の計算

表1記載の苦汁を25℃まで冷却すると第1図から、

$$\text{KCl} : 18.29 - 7.6 = 10.697 / 100 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{NaCl} : 10.127 - 7.8 = 2.327 / 100 \text{ H}_2\text{O}$$

よって156.93gの苦汁よりKClは10.697g/100H₂O、NaClは2.327g/100H₂O析出することになる。これを苦汁1kg当たりの値に換算するとKClは68.2g、NaClは14.8g析出することになる。

従って、残存させる塩化ナトリウムの量は、 $68.2 \times 100 - (68.2 + 14.8 + X) \times 10$ $X = 599\text{g}$

苦汁1kgに599gの塩化ナトリウムを残存させた場合の容積は、90℃に於ける苦汁の比重が約1.2であり、塩の比重が2.163であることから、

$$(1000\text{g}/1.2) + (599\text{g}/2.163) = 1110\text{ml}$$

そのときの残存塩化ナトリウム結晶物の苦汁中濃度を求めると、

$$[(599/1.198)/1110] \times 100 = 45.0\% (\text{v/v})$$

よって、45%(v/v)の塩化ナトリウムを残存させた、表1の90℃の苦汁1110mlを25℃まで冷却する

と均一な複合塩が析出する。

(4)実験

上記(4)で得た結果をもとに、45%(v/v)の塩化ナトリウムを残存させた、表1の90℃の苦汁1110mlを25℃まで冷却すると均一な複合塩が析出して行く。次いで、得られた結晶を遠心脱水機で遠心脱水した後、その組成を分析する。結果を下記の表に示す。

単位%

CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl	H ₂ O
0.017	0.042	0.149	9.373	89.074	1.354

上記の表から、複合塩中の塩化カリウム濃度が約10%であることが分かる。

実施例2

(4)実施例1の方法に従って、表1に記載の苦汁を90℃から45℃まで冷却して塩化カリウム10%を含有する複合塩を得る。

残存させるべき塩化ナトリウム量の計算

表1記載の苦汁を45℃まで冷却すると第1図から、
KCl : 18.297 - 10.4 = 7.897/100gH₂O

$$\text{NaCl} : 10.127 - 8.0 = 2.127 / 100\text{gH}_2\text{O}$$

よって、156.937gの苦汁よりKClは7.897g/100H₂O、NaClは2.127/100H₂Oを析出することになる。これを苦汁1kg当たりの値に換算するとKClは50.3g、NaClは13.6g析出する。

従って、残存させる塩化カリウムの量は、

$$50.3 \times 100 - (50.3 + 13.6 + X) \times 10$$

$$X = 433\text{g}$$

苦汁1kgに433gの塩化ナトリウムを残存させた場合の容積は、

90℃に於ける苦汁の比重が約1.2であり、塩の比重が2.163であることから、

$$(1000\text{g}/1.2) + (433\text{g}/2.163) = 1036\text{ml}$$

そのときの残存塩化ナトリウム結晶物の苦汁中濃度を求めると、

$$[(433/1.198)/1036] \times 100 = 35\% (\text{v/v})$$

よって35%(v/v)の塩化ナトリウムを残存させた、表1の90℃の苦汁1036mlを45℃まで冷却すれば、塩化カリウム10%相当の食塩がえられる。

(4)実験

上記(4)で得た結果をもとに35%(v/v)の塩化ナトリウムを残存させた表1の90℃の苦汁1036Lを45℃まで冷却すると均一な複合塩が析出して行く。次いで、得られた結晶を遠心脱水機で遠心脱水した後、その組成を分析する。結果を下記の表に示す。

単位%

CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl	H ₂ O
0.017	0.030	0.141	9.632	88.954	1.226

上記の表から、混合物中の塩化カリウム濃度が約10%であることが分かる。

実施例3

実質上、実施例1の方法に従って、表1の苦汁B30L(1000kg相当)を冷却機で冷却する際に、必要な塩化ナトリウム結晶物599kgを添加して25℃まで冷却すると均一な複合塩が析出する。得られた結晶を遠心分離機で脱水した後、成分を分析する。結果を以下の表に示す。

単位%

CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl	H ₂ O
-------------------	-------------------	-------------------	-----	------	------------------

特開平2-22122(5)

0.015 0.037 0.142 9.577 88.918 1.311
 実施例4 塩化カリウムを20%（重量比）含有する複合塩

苦汁抜き出し温度を70℃と定める。70℃に於ける苦汁の組成を表2で示す。

表2 70℃の苦汁の組成

単位g/Kg				
CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl
0.435	45.284	135.644	100.112	60.778
H ₂ O	CaCl ₂ + MgCl ₂			
657.747	180.928			

これをg/100gH₂Oに換算すると、

CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl
0.006	6.885	20.623	15.220	9.240
H ₂ O	CaCl ₂ + MgCl ₂			
100.000	27.508			

この70℃の苦汁を25℃まで冷却すると、第1図より、

$$\text{KCl } 15.220 - 8.0 = 7.220\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$$

$$\text{NaCl } 9.240 - 8.4 = 0.840\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$$

よって152.034gの苦汁よりKClを7.22g/100gH₂O、NaClを0.84g/100gH₂O析出する。これを1Kgの苦汁に換算するとKCl 47.5g/100gH₂O、NaCl 5.5g/100gH₂O析出することになる。

ここで20%KClを含んだ複合塩を得るためには、残存塩化ナトリウムは

$$47.5 \times 100 = (47.5 + 5.5 + X) \times 20$$

$$X = 184.5\text{g}$$

となる。

苦汁1Kgに塩化ナトリウム184.5gを残在させた場合の容積は、

$$(1000/1.2) + (184.5/2.163) = 919\text{ml}$$

そのときの残存塩化ナトリウム結晶物の苦汁中の濃度を求めると、

$$[(184.5/1.198)/919] \times 100 = 17\%(v/v)$$

以上により、17%(v/v)の塩化ナトリウムを残在させた上記組成の70℃苦汁919mlを、25℃まで冷却すると均一な複合塩が析出する。

次いで得られた結晶を遠心脱水機で脱水した後、その組成を分析すると、

単位%					
CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl	H ₂ O
0.015	0.039	0.144	19.623	78.874	1.305

となり、KCl 約20%の複合塩が得られた。

(発明の効果)

本発明方法によれば、任意の割合で均一に塩化ナトリウムと塩化カリウムとが混在されているとともに、天然状態のニガリ成分を含有している複合塩を得ることができるので、該複合塩を用いて塩化ナトリウム摂取量の減少を必要とする患者に於ける食事療法を円滑に行うことができる。さらには、広く一般の人々に用いて微量元素の欠乏に起因する種々の障害を予防又は解消し、健康維持に寄与することができる。従って、本発明によれば、これからの高齢社会に於いて有用な低塩化ナトリウムであって天然状態のニガリを含有する新奇な調味料を製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は種々の温度の苦汁中に於ける塩化マグネシウム及び塩化カルシウムの濃度と、塩化ナト

リウム及び塩化カリウムの溶解度との関係を、苦汁中の水に対する濃度（g/100gH₂O）で表したグラフである。

第2図は第1図に於ける塩化ナトリウムの溶解平衡を、苦汁の重量当たりの濃度（g/Kg）で表したグラフである。

代理人 弁理士 山上正晴

特開平2-22122 (6)

